

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110968

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C08G 63/06

C08G 63/88

H01L 31/04

H01L 37/02

H01L 41/193

H01L 41/26

(21)Application number : 07-271559

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 19.10.1995

(72)Inventor : TASAKA SHIGERU  
KOSEKI HIDEKAZU

## (54) POLYMERIC ELECTRET MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymeric electret material having a dielectric constant smaller than that of e.g. polyvinylidene fluoride and being excellent in piezoelectric properties, mechanical strengths, moldability, etc., by melting a polylactic acid, rapidly cooling the melt and polarizing the cooled melt.

SOLUTION: A polylactic acid is produced by e.g. a method comprising directly condensing optically active L- or D-lactic acid through dehydration or comprising synthesizing a lactide being a cyclic dimer of lactic acid and subjecting this lactide to ring opening polymerization. The polylactic acid is melt-molded into a suitable shape and rapidly cooled. The rapid cooling is suitably carried out by cooling with air or water at a rate of 50-100° C/min. The obtained polylactic acid molding is composed of unoriented molecular dipoles and does not show electret properties, so that it is polarized to produce a polymeric electret material. The polarization is carried out by applying an electric field of about 10-100MV/m at a temperature of about 60-180° C. The obtained electret material is useful as a medical ultrasonic modifier, a piezoelectric oscillator, optical sensor or the like.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3470471

[Date of registration] 12.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110968

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/06	N L T		C 0 8 G 63/06	N L T
63/88			63/88	
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 37/02	
37/02			31/04	D
41/193			41/18	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-271559

(22) 出願日 平成7年(1995)10月19日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 田坂 茂

静岡市中田2-3-28-403

(72) 発明者 小関 英一

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所三条工場内

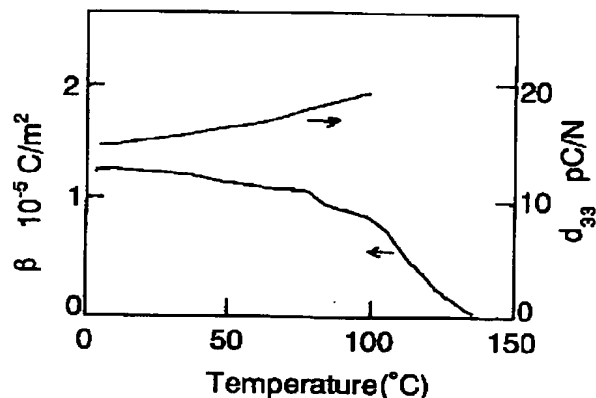
(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 高分子エレクトレット材料及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 誘電率がポリフッ化ビニリデン等より低く、圧電性が従来のもと同等もしくはそれ以上であり、しかも機械的強度が大きく、フィルムから異形物まで種々の形状のものを得ることができる新規な高分子エレクトレット材料を提供する。

【解決手段】 本発明は、ポリ乳酸を融点ないし220℃の範囲に設定し、その後ガラス転移点(60℃)以下に急冷成型した後、温度60～180℃、電界10～100MV/mで分極処理することによりエレクトレット材料を製造する。本発明によれば、図1に示す如く応力あたりの圧電率 $d_{33}$ は、およそ $15 \times 10^{-11}$  C/Nの値を示した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸を溶融急冷後、分極処理したエレクトレット材料。

【請求項2】 ポリ乳酸を溶融急冷したのち分極処理する高分子エレクトレット材料の製造方法。

【請求項3】 溶融急冷速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である請求項2記載の高分子エレクトレット材料の製造方法。

【請求項4】 分極処理を温度 $60 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、電界 $10 \sim 100 \text{ MV}/\text{m}$ で行う請求項2、3記載の高分子エレクトレット材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医用超音波変性器、音響変性器、超音波応用計測器、圧電振動子、圧電トランス、遅延装置、光検知器、光センサー、焦電ビジコン、メモリー、エレクトレットフィルター、等の分野に用途が見込まれる高分子エレクトレット材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在知られている高分子エレクトレット材料としては、強誘電型のポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体、ビニリデンシアナイド酢酸ビニル共重合体があるが、これらは、既に超音波探触子などに使用されている。また、延伸されたポリ乳酸が、圧電性を示すことが知られている（特開平5-152638）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン三フッ化エチレン共重合体、ビニリデンシアナイド酢酸ビニル共重合体をエレクトレット化するためには、電場による双極子の配向及び凍結が必要である。従って、安定な分極を得るためには延伸処理とポーリング処理を必要とする。しかしながら、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上では脱分極を生じ、熱的に不安定といえる。さらに、ポリフッ化ビニリデンは、最も圧電性の高い材料であるが、誘電率が13であり、高分子材料の高誘電率である。従って、圧電 $d$ 定数（単位応力当たりの開放電圧）は、大きくない。そのため、電気から音響への変換効率は、良好であるが、音響から電気への変換効率が低くなる。

【0004】また、ポリ乳酸は延伸処理のみで大きな圧電性 $d_{31}$ を示すことが知られている（特開平5-152638）。しかし、延伸処理のみでは、せん断ひずみによる圧電効果を生じるが、このモードの圧電効果では、超音波などの応用はできず、さらに焦電性を示さないことから熱的な応用もできない。

【0005】本発明は、上記に鑑みてその目的とされるところは、誘電率がポリフッ化ビニリデン等より低く、圧電性が従来のものと同等もしくはそれ以上であり、しか

も機械的強度が大きく、フィルムから異形物まで種々の形状のものを得ることができる新規な高分子エレクトレット材料を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、ポリ乳酸の溶融急冷成形物をポーリング処理することによって得られる高分子エレクトレット材料によって達成される。本発明に用いるポリ乳酸には、ポリ乳酸（重合度100以上）のセグメントを有するブロック共重合体も含む。ポリ乳酸以外のセグメントとしては、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等の縮合系高分子を用いることができる。

【0007】本発明に用いるポリ乳酸の重合法は特に限定されない。光学活性を有するL体又はD体の乳酸から直接脱水縮合あるいは常法に従って乳酸の環状二量体であるラクチドを合成し、そのラクチドを開環重合することによって得られるものどちらでもよい。このポリ乳酸は、L体とD体の乳酸のブロックコポリマーであってもよい。また、乳酸のセグメントを有するブロックポリマーであってもよい。

【0008】このポリマーは、延伸処理のみで大きな圧電性 $d_{31}$ を示すことが知られている（特開平5-152638）。しかし、非極性結晶であるがゆえ電界によって双極子が配向するような強誘電的性質を示すことは知られていなかった。ところが、分子量及び溶融成形条件を選ぶことにより強誘電体的性質をもつことが明らかになった。

【0009】ポリ乳酸の分子量については、溶融成形が可能な範囲内であれば特に制限されないが、溶融成形時の分子量低下防止や結晶化速度を遅くするため少なくとも重量平均分子量が5万以上のポリ乳酸、好ましくは10万～30万のポリ乳酸を使用するのがよい。

【0010】本発明の高分子エレクトレット材料は、上記のポリ乳酸を原料とし、これを適宜の形状に溶融成形する。溶融成形条件は、ポリ乳酸の融点ないし $220^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定し、その後ガラス転移点（ $60^{\circ}\text{C}$ ）以下へ急冷する。この時結晶を作らないか、または、非常に結晶化度を下げた状態を実現しなければならない。急冷処理は、空冷、水冷などいかなる方法を用いてもよい。本発明の好ましい急冷処理温度は、 $60^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは室温程度の $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ である。急冷速度は、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、好ましくは $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上がよい。更に好ましくは、ポリ乳酸の溶融物の温度（ポリ乳酸の融点～約 $200^{\circ}\text{C}$ 程度）を $60^{\circ}\text{C}$ 以下に5秒～5分以内に下げるのがよい。

【0011】上記のようにして得られたロッド状、帯板状、フィルム状、繊維状のポリ乳酸成形物は、分子双極子が無配向であるためエレクトレット特性を示さない。そこでポーリング処理を行わなければならない。この処理は、 $60 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $80 \sim 160^{\circ}\text{C}$

で、 $10 \sim 100 \text{ MV/m}$ の電界を印加する。

【0012】以上のような本発明の高分子エレクトレット材料は、ポリ乳酸の結晶中の $\text{C}=\text{O}$ 双極子が電界方向に配向し、極性結晶を形成し安定な分極をつくることに特徴がある。このようなエレクトレットは、従来の高分子圧電材料と同等若しくはそれ以上の圧電性を示す。また、誘電率が低いため、圧電 $g$ 定数が大きく、強誘電体型のポリフッ化ビニリデンより高い電圧感度が得られる。

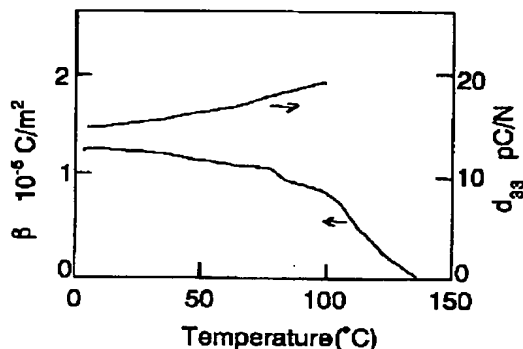
【0013】

【実施例】次に本発明の高分子エレクトレット材料の実施例について説明する。重量平均分子量が20万のポリL-乳酸を熔融後急冷しアモルファスのフィルムを得た。熔融急冷条件は、ポリL-乳酸を $200^\circ\text{C}$ で熔融して、30秒で $20^\circ\text{C}$ まで温度を下げた。この急冷は、水を用いて行った。

【0014】得られたフィルムを $3 \sim 4 \text{ cm}$ 幅にカットし、 $108^\circ\text{C}$ に設定された恒温槽の窒素中に該フィルムをセットし、電界 $100 \text{ MV/m}$ を印加した。このフィルムを長さ $2 \text{ cm}$ 、幅 $1 \text{ cm}$ に切断して試験片を作製し、 $1 \text{ kHz}$ における厚みの変化から圧電率を、またパルス状レーザー光( $670 \text{ nm}$ )を試料に照射し、この時の電流出力から焦電率を算出した。その結果を図1に示す。

【0015】図1は、圧電 $d$ 定数と焦電率 $\beta$ の温度スペクトルである。図1より $30 \sim 170^\circ\text{C}$ の測定温度域において、応力あたりの圧電率 $d_{33}$ は、およそ $15 \times 10^{-12} \text{ C/N}$

【図1】



$\times 10^{-12} \text{ C/N}$ の値を示した。温度特性は、ほぼフラットである。

【0016】図2は、この試料の $110^\circ\text{C}$ におけるD-Eヒステリシス曲線である。一般の強誘電体のようにふるまうことがわかる。

【0017】図3は、電解印加によるX線回折の変化である。主回折曲線は、大きく変化し、電界により極性結晶へ転移していることがうかがえる。従って、ここで強誘電体の挙動により分極が形成し、大きなエレクトレット特性(圧電焦電性)が得られたと考えられる。

【0018】

【発明の効果】このような効果を有する本発明の高分子エレクトレット材料は、医用超音波変性器、音響変性器、超音波応用計測器、圧電振動子、圧電トランス、遅延装置、光検知器、光センサー、焦電ビジコン、メモリー、エレクトレットフィルター、等への応用が見込まれる。また、骨成長促進効果を有する骨接合材として応用することが可能である。

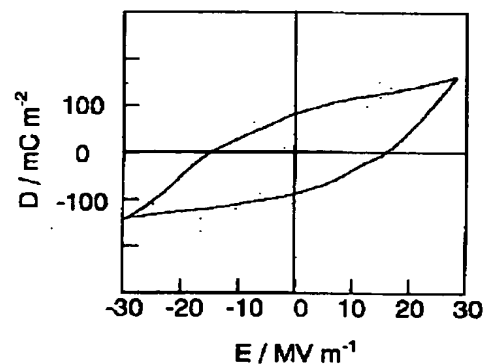
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子エレクトレット材料の圧電 $d$ 定数と焦電率 $\beta$ と温度の関係を示すグラフである。

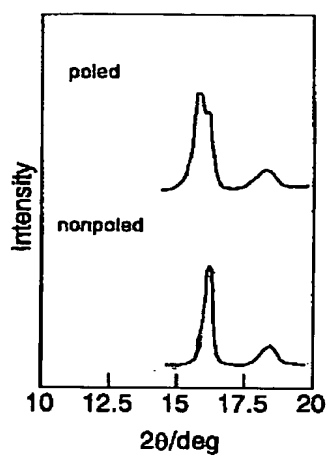
【図2】本発明の高分子エレクトレット材料の圧電変位-電界特性である(D-Eヒステリシス)。

【図3】本発明の高分子エレクトレット材料の電界による構造変化をX線回折により調べたものである。

【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 41/26

識別記号

弁内整理番号

F I

H01L 41/22

技術表示箇所

C